
(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 100228748 B1
(43)Date of publication of application: 11.08.1999

(21)Application number: 1019970052169
(22)Date of filing: 10.10.1997

(71)Applicant: KOREA RESEARCH
INSTITUTE OF CHEMICAL
TECHNOLOGY
(72)Inventor: JUN, GI WON
LEE, GYU WAN

(51)Int. Cl C07C 43 /04
C07C 31 /04

(54) PROCESS FOR PREPARING MIXTURE OF DIMETHYL ETHER AND METHANOL FROM CARBON DIOXIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: A process for preparing the title compound useful as clean fuel or raw material in the chemical industry from carbon dioxide by chemical conversion of carbon dioxide is provided which produces dimethyl ether and methanol in high yield without by-products such as hydrocarbons as a major pollutant of the global environment. CONSTITUTION: In a process for the manufacture of dimethyl ether and methanol by hydrogenation of carbon dioxide in the presence of a catalyst, a mixture of catalysts comprising a CuO/ZnO-based catalyst and a Y-type zeolite catalyst having a strong acidity with the pKa value of -6.0 to -3.0 is used, wherein the CuO/ZnO-based catalyst is CuO/ZnO/Cr₂O₃ or Cu/ZnO/Al₂O₃.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (19971010)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (19990731)
Patent registration number (1002287480000)
Date of registration (19990811)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
Number of trial against decision to refuse ()

Express Mail No. EV746681278US

Date of requesting trial against decision to refuse ()

공고특허10-0228748

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)(51) Int. Cl. 6
C07C 43/04
C07C 31/04(45) 공고일자 1999년11월01일
(11) 공고번호 10-0228748
(24) 등록일자 1999년08월11일

(21) 출원번호	10-1997-0052169	(65) 공개번호	특1999-0031451
(22) 출원일자	1997년10월10일	(43) 공개일자	1999년05월06일
(73) 특허권자	한국화학연구소 김충섭 대전광역시 유성구 장동 100번지		
(72) 발명자	이규완 대전광역시 유성구 도룡동 383-24 전기원 대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 118동301호		
(74) 대리인	백남훈 허상훈		

심사관 : 이승실

(54) 이산화탄소로부터 디메틸에테르와 메탄올의 동시 제조방법

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은 이산화탄소로부터 디메틸에테르와 메탄올의 동시 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 CuO/ZnO계 촉매와 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

~

-3.0인 Y형 제올라이트 촉매로 구성된 혼합촉매하에서 지구환경의 커다란 오염물질인 이산화탄소를 화학적으로 변환시켜 청정연료 및 화학산업 원료로서 유용한 디메틸에테르 및 메탄올을 탄화수소 부산물의 생성없이 높은 제조수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.

이산화탄소는 지구환경에 큰 영향을 주는 소위 온실기체이다. 최근 세계 곳곳에서 발생하고 있는 기상 이변을 비롯하여 여러 지구환경에 대한 악영향(기상변화에 의한 농작물의 피해, 강수량의 변화, 생태계의 파괴, 해수면의 상승)은 온실기체에 의하여 유발된 지구온난화 진행에 의한 것으로 분석되고 있으며, 이러한 지구온난화는 언젠가는 인류의 생존마저 위협하게 될 것으로 관측되고 있다.

현재 대기중의 이산화탄소의 농도는 산업혁명 이전의 280 ppm에서 353 ppm으로 증가하였으며, 지구환경 보존을 위하여 대기중 이산화탄소 농도 증가 방지를 위한 전세계적인 적극적인 대책이 필요하며, 화석연료의 사용량이나 이산화탄소의 발생량을 규제하려는 움직임이 점차 활발히 전개되고 있다. 현재의 산업체계를 볼 때 이산화탄소의 발생을 유발시키는 화석연료나 원료를 사용하는 것은 상당히 오래 지속될 것으로 예상되기 때문에 화석연료의 연소로 발생한 이산화탄소를 재이용하여 연료나 유용한 화합물로 전환시키는 기술의 개발이 시급하다. 실제로 통계에 의하면, 세계 각국 에너지원의 73

%

가 석유나 석탄 등의 화석연료에 의존하고 있어 이산화탄소 방출원의 근본적인 차단은 현시점에서 불가능하다 할 수 있다.

따라서, 이산화탄소의 방출의 절감을 위해서는 화석연료를 대체할 수 있는 청정에너지의 개발과 함께 일시적 내지는 보완적인 대책으로서 방출되는 이산화탄소의 회수 및 재활용 등이 그 대안으로 제시되고 있다. 이에 따라 현재 이산화탄소의 회수와 재활용에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

이산화탄소를 회수하여 재활용하기 위한 방법으로서, 이산화탄소를 화학적

• 생물학적

• 광학적

• 전기화학적인 여러 방법으로 전환하여 새로운 화학물질을 합성할 수 있으며 이에 대한 연구가 최근 활발히 보고되고 있다. 그런데, 대기중에 방출되는 대량의 이산화탄소를 회수하여 반응시키기 위해서는 그 반응의 속도가 매우 커야 하며 생성된 화합물은 그 수요가 광범위적이어야 한다. 이에 화학적인 이산화탄소의 전환 방법이 가장 적절한 것으로 알려져 있으며 소량의 화학제품보다는 화학 산업에서 널리 사용될 수 있는 기초 물질이나 에너지 관련 제품으로의 전환 반응이 요구되고 있다.

화학적으로 매우 안정한 화합물인 이산화탄소로부터 메탄올이나 탄화수소 등의 기초 물질을 대량으로 신속하게 합성하는 것은 수소를 이용하여 촉매상에서 환원시키는 방법, 즉 화학적 고정화가 현재의 기술을 바탕으로 가장 개발이 용이하다고 할 수 있다. 이에 따라 이산화탄소와 수소로부터 실제로 메탄올을 합성하는 반응에 대한 연구는 매우 활발하여 CuO/ZnO를 기초성분으로 함유하는 촉매계를 이용한 많은 연구 결과가 보고되고 있다.

이산화탄소를 화학적으로 전환하여 메탄올을 합성하는 경우 반응촉매로서 구리계의 금속 산화물 촉매가 이용되며, 다음 반응식 1 및 반응식 2에 나타난 두 반응이 병렬적으로 일어난다.

상기 반응식 1 및 반응식 2에 나타난 두 반응은 동시에 일어나며, 이들 두 반응은 열역학적인 제한을 받게 되어 이산화탄소의 메탄올로의 전환율과 생성되는 메탄올의 반응 생성물 중의 선택성이 온도와 압력의 함수로서 일정한 평형값을 가진다. 그러므로 이산화탄소로부터 메탄올을 합성하는 경우 이산화탄소의 메탄올로의 전환율이 낮아서 대량의 이산화탄소를 재순환시켜야 하는 문제점이 있어 공정상 바람직하지 않다.

따라서, 열역학적인 제한에 의한 이산화탄소의 전환율의 한계를 극복하려는 노력에 의해, 이산화탄소로부터 메탄올을 합성하는 반응과 다음 반응식 3에 나타난 바와 같이 생성된 메탄올을 제2의 디메틸에테르로 전환하는 반응을 동시에 수행함으로써 반응기 내의 메탄올 양을 감소시킴으로써 열역학적인 제한을 완화시켜 이산화탄소의 전환율을 높이고 메탄올과 디메틸에테르를 동시에 생성시킬 수 있게 되었다.

디메틸에테르는 메탄올로부터 각종 탄화수소를 제조하는 MTG(methanol to gasoline) 공정의 중간 물질로서 화학 산업의 기초 물질로서 그 이용 가능성이 높으며 또한 청정 연료로서도 그 효용 가치가 크다. 현재 디메틸에테르는 내연기관용 청정 연료로 대체되어 사용될 가능성이 있다. 이와 같이 이산화탄소로부터 디메틸에테르를 직접 생성시키는 반응은 이산화탄소의 처리 전환율을 높임과 동시에 생성된 디메틸에테르의 효용성이 메탄올에 비해 떨어지지 않는 등의 두 가지 잇점을 제공할 수 있다. 그리고 주 생성물인 디메틸에테르와 메탄올은 비점 차가 크므로 쉽게 분리할 수 있어 공정상으로도 무리가 없다.

듀보이스(J. L. Dubois) 등은 Cu/ZnO/Al

$2O_3$ 촉매와 Y형 제올라이트의 혼합촉매를 사용하여 이산화탄소와 수소로부터 디메틸에테르와 메탄올을 함께 제조한 바 있다[Chem. Lett., 1115(1992)]. 이 방법에서는 상업용의 HY형 제올라이트를 그대로 사용하였다. 그러나 본 발명자들의 연구결과에 의하면 HY형 제올라이트는 너무 강한 산점(pK

^a
≥

-8.2)을 보유하여 메탄, 에탄, 프로판 등의 탄화수소 부산물을 생성시키는 문제가 있다. 부산물로 생성된 탄화수소는 낮은 분자량의 알칸류로서 생성물로서의 가치가 작을 뿐만 아니라, 반응 후 생성물의 분리시 이산화탄소와의 분리가 어려운 문제가 있다. 따라서 비록 탄화수소가 소량 생성되더라도 미반응 이산화탄소의 재순환시 탄화수소 부산물의 반응기체 중에 계속 축적되는 결과를 초래하여 공정상의 커다란 문제를 야기시킨다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 발명자들은 종래의 듀보이스(J. L. Dubois) 등이 제안한 Cu/ZnO/Al

$2O_3$ 촉매와 HY형 제올라이트의 혼합촉매하에서 이산화탄소를 수소화 반응시켜 메탄올과 디메틸에테르를 제조하는 방법에서 나타나는 문제점들을 해결하고자 노력하였다. 그 결과 적절한 금속 양이온으로 치환시켜 강산점의 세기가 pK

_a 값으로서 대략 -6.0

~
-3.0이 되도록 처리한 Y형 제올라이트를 CuO/ZnO계 촉매와 함께 이산화탄소의 수소화 반응에서 촉매로 사용하였을 때 탄화수소 부산물을 생성치 않으면서도 비교적 높은 촉매 활성을 나타내어 메탄올과 디메틸에테르 혼합물로의 전환율이 향상됨을 알게됨으로써 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 이산화탄소를 수소화 반응시켜 높은 수율로 디메틸에테르와 메탄올을 동시에 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 촉매 존재하에서 이산화탄소를 수소화 반응시켜 디메틸에테르와 메탄올을 동시에 제조하는 방법에 있어서, 상기 촉매로는 CuO/ZnO계 촉매와 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

~
-3.0인 Y형 제올라이트 촉매로 구성된 혼합촉매를 사용하는 것을 그 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 이산화탄소와 수소를 반응시켜 디메틸에테르와 메탄올을 제조함에 있어서, 상기 반응식 1과 반응식 2에 나타난 바와 같은 병렬적으로 일어나는 반응과정에 상기 반응식 3을 추가하여 디메틸에테르를 메탄올과 함께 동시에 생성시키는 반응과정으로 개선하여 메탄올 단독의 생성시보다 수율을 높일 수 있고, 또한 부산물로서 탄화수소가 전혀 생성되지 않도록 특정 조성의 혼합촉매계를 선택한 것에 그 특징이 있다.

본 발명에서 선택된 혼합촉매계에 있어서, Cu/ZnO계 촉매는 주로 이산화탄소의 메탄올로의 전화반응에 관여하는 것으로, CuO/ZnO를 기초성분으로 함유하는 촉매는 어느 것이든지 사용해도 무방하나 그 중 특히 바람직하기로는 Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/Cr₂O₃를 사용하는 것이다.

그리고, 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

~
-3.0인 Y형 제올라이트 촉매는 주로 메탄올을 디메틸에테르로 전환하는 반응에 관여하게 된다. 특히, 메탄올을 디메틸에테르로 전환하는 반응은 산촉매에 의해 진행되며 디메틸에테르의 생성은 탄화수소까지의 중간체 형성단계에 해당되는 이유로 인하여 산촉매의 pK

_a 값에 따라 촉매의 활성과 선택성이 달라질 수 있다. 예컨대 pK

_a 값이 -6.0 미만의 강산점을 보유하는 촉매하에서는 메탄올이 디메틸에테르의 형성단계를 거쳐 탄화수소로의 추가적인 반응이 진행되어 결과적으로 탄화수소류가 부산물로 생성하게 되고, pK

_a 값이 -3.0을 초과하는 약산점 만을 보유하게 되면 촉매의 활성이 낮아 디메틸에테르로의 전환이 충분치 못한 문제가 발생하게 된다.

보통 사용되고 있는 Y형 제올라이트는 Na⁺가 이온교환된 NaY형 제올라이트와 H⁺가 이온교환된 HY형의 제올라이트가 있다. 그러나, 본 연구팀의 연구에 의하면 NaY형 제올라이트는 약한 산점만(pK

_a
>
4.0)을 보유하고 있어 본 반응에 효율적이지 못하며, H

pK_a 가 이온교환된 HY형 제올라이트는 너무 강한 산점(pK_a
 \leq
 -8.2)을 가지기 때문에 탄화수소 부산물을 생성시킨다.

이에, 본 발명에서는 Y형 제올라이트를 적절한 금속이온으로 이온교환시켜 양이온을 혼합된 상태가 되도록 처리한다. 예를들면, 강산점을 가지고 있는 HY형 제올라이트(pK

\geq
 -8.2)는 나트륨이온으로 적절히 이온교환시켜 NaHY형 제올라이트로 만들거나, 또는 구리이온이나 아연이온을 적절히 이온교환시켜 CuHY형 또는 ZnHY형 제올라이트를 만들고, 약산점만을 가지고 있는 NaY형 제올라이트(pK

\geq
 $+4.0$)는 구리이온이나 아연이온으로 이온교환시켜 CuNaY형 또는 ZnNaY형 제올라이트로 만들어주므로써 강산점의 세기가 pK

pK 값으로서 -6.0

\sim
 -3.0 이 되도록 한다.

이로써 상기와 같은 문제를 완전히 해소하였으며, 촉매의 디메틸에테르의 생성에 대한 활성에도 큰 변화가 없어 결과적으로 탄화수소의 부산물 생성이 전혀 없이 디메틸에테르와 메탄올 혼합물을 높은 수율로 얻는다.

이와 같은 본 발명을 제조과정에 의거하여 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서 사용되는 CuO/ZnO계 촉매의 경우, 구리이온, 아연이온 등의 활성 금속염을 탄산나트륨과 함께 수용액 중에서 혼합하여 생성된 침전을 소성시켜 얻은 혼합산화물으로서 통상적인 방법에 의하여 제조하여 사용된다. 예컨대 Cu/ZnO/Al

$2O_3$ 촉매는 질산구리, 질산아연, 질산알루미늄을 사용하여 얻을 수 있고, Cu/ZnO/Cr $_2$ O $_3$ 촉매는 질산구리, 질산아연, 질산크롬을 사용하여 얻을 수 있다.

그리고, 본 발명에서는 Y형 제올라이트의 강산점의 세기(pK_a)를 조절하기 위한 방법으로서 금속이온을 이용한 이온교환방법을 선택하였는 바, 이는 통상의 이온교환방법에 의한다.

예컨대, CuNaY형 제올라이트를 제조하기 위해서는 구리를 함유하는 염 예를 들면, 염화구리 또는 질산구리의 염 수용액 중에서 NaY형 제올라이트를 이온교환시킨 후 이를 건조하고 소성하여 제조한다. ZnNaY형 제올라이트를 제조하기 위해서는 아연을 함유하는 염 예를 들면, 염화아연 또는 질산아연의 염수용액 중에서 NaY형 제올라이트를 이온교환시킨 후 이를 건조하고 소성하여 제조한다. NaHY형 제올라이트를 제조하기 위해서는 나트륨을 함유하는 염 예를 들면, 염화나트륨 또는 질산 나트륨의 염수용액 중에서 NH

$_4$ Y형 제올라이트를 이온교환시킨 후 이를 건조하고 소성하여 제조한다. CuHY형 제올라이트를 제조하기 위해서는 구리를 함유하는 염 예를 들면, 염화구리 또는 질산구리의 염수용액 중에서 NH

$_4$ Y형 제올라이트를 이온교환시킨 후 이를 건조하고 소성하여 제조한다. 그리고, ZnHY형 제올라이트를 제조하기 위해서는 아연을 함유하는 염 예를 들면, 염화아연 또는 질산아연의 염수용액 중에서 NH

$_4$ Y형 제올라이트를 이온교환시킨 후 이를 건조하고 소성하여 제조한다.

이때, Y형 제올라이트의 이온교환량에 따라 pK_a 값은 달라지게 되는 바, 본 발명이 요구하는 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

\sim
 -3.0 인 Y형 제올라이트 촉매를 제조하기 위해서는, NaHY형 제올라이트의 경우 나트륨이온이 30

~

90

%

이온교환되는 것이 바람직하고, CuNaY형 또는 ZnNaY형 또는 CuHY형 또는 ZnHY형 제올라이트의 경우는 구리이온 또는 아연이온이 50

~

90

%

이온교환되는 것이 바람직하다.

상기에서 설명한 바와 같은 혼합촉매를 반응기에 충전시킨 다음, 본격적인 수소화 반응에 앞서서 수소가스에 의한 환원 전처리 과정을 수행하여 촉매를 활성화시킨다. 전처리 과정은 200

~

350

°C

온도에서 수소 또는 희석된 수소가스를 20

~

100

ml

/g-촉매/min 유속으로 흘려주는 것으로 이루어진다. 이러한 전처리공정을 거치게 되면, CuO/ZnO계 촉매를 구성하는 산화구리(CuO)는 금속구리(Cu)로 환원된다. 또한, 반응기에 혼합촉매를 충전함에 있어서 CuO/ZnO계 촉매와 강산점의 세기가 조절된 Y형 제올라이트는 1:0.5

~

1:2의 중량비를 유지하는 것이 메탄을 생성반응과 후속의 디메틸에테르의 생성반응 균형을 유지하여 전체반응을 효과적으로 진행되게 하는 면에서 바람직하다.

상기 전처리 과정을 거친 혼합촉매의 존재하에서 이산화탄소와 수소의 혼합가스를 반응기로 흘려 보내준다. 원료가스인 이산화탄소와 수소의 혼합비(H

$_2/\text{CO}_2$)는 1.0

~

5.0 부피비를 유지하는 것이 바람직한 바, 이산화탄소의 수소화 반응으로부터의 메탄을 및 디메틸에테르 생성반응의 반응양론적인 혼합비(H

$_2/\text{CO}_2$)가 3 부피비이므로 상기 범위를 크게 벗어나면 높은 전환율을 기대할 수 없다.

상기와 같이 혼합촉매와 혼합가스를 반응기에 투입한 다음 반응온도, 반응압력 및 공간속도를 주어 반응시킨다. 반응온도는 150

~

350

°C

를 유지하는데, 만일 반응온도가 150

°C

미만이면 반응속도가 충분치 못하여 전환율이 낮아지고, 350

°C

를 초과하면 열역학적으로 디메틸에테르의 생성에 불리하기 때문에 전환율이 낮아지는 문제가 있다. 반응압력은 10

~

100 기압을 유지하는데, 반응압력이 10 기압 미만이면 열역학적으로 디메틸에테르 생성에 불리할 뿐 아니라 반응

속도도 너무 늦어지고, 100 기압을 초과하면 반응 운전상의 문제점 때문에 적절하지 못하다. 또한, 공간속도는 500

~

$50,000h^{-1}$ 의 범위에서 이산화탄소의 수소화 반응을 진행하는 것이 바람직하다. 혼합가스의 공간속도가 $500h$

$^{-1}$ 미만이면 반응 생산성이 너무 낮아지고, $50,000h^{-1}$ 을 초과하면 촉매와의 접촉시간이 짧아지기 때문에 전환율이 낮아지는 문제가 있다. 반응기로는 기상의 고정층 반응기, 유동층 반응기 또는 액상의 슬러리 형태의 반응기가 이용될 수 있고, 이 중에서 어느 것을 사용해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 Cu/ZnO계 촉매와 강산점의 세기가 조절된 Y형 제올라이트가 혼합된 혼합촉매를 수소가스에 의한 환원 전처리를 거쳐 활성화시킨 다음, 적절한 반응 조건하에서 이산화탄소와 수소를 반응시킴으로써 탄화수소 부산물을 생성하지 않으면서 디메틸에테르와 메탄올을 동시에 높은 수율로 제조할 수 있다.

이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[실시예 1] $Cu(NO_3)_2$

•
3H₂O(13.2g)과 Zn(NO

3/2

•
6H₂O(11.4g) 및 Cr(NO

3/3

•
9H₂O (1.83g)를 넣고 증류수로 부피가 100

ml

가 되게 금속질산염 수용액을 만들었다. 탄산나트륨(10.6g)를 증류수에 녹여 100

ml

를 만들었다. 상기의 금속질산염 용액과 탄산나트륨 용액을 혼합하여 침전을 만든 후 침전물을 여과하고 증류수로 씻어주어 침전물을 얻었다. 얻은 침전물은 120

°C

에서 건조시키고, 공기중 350

°C

에서 5시간 소성시켜 CuO/ZnO/Cr₂O₃ 촉매를 얻었다.

NH₄Y 제올라이트를 0.1N 염화나트륨 100

ml

수용액에 가하여 80

°C

에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 증류수로 세척한 후 이를 120

°C

에서 12시간 건조하고 500

°C

에서 12시간 소성하여 NaHY형 제올라이트(Na 이온교환율=44

%

, pK_a

≥

-5.6)를 얻었다.

상기의 CuO/ZnO/Cr₂O₃ 촉매와 NaHY형 제올라이트를 각각 펠레타이저에서 60

~

80 메쉬 크기로 성형한 뒤, 각각 0.5g씩 취하여 균일하게 혼합한 후 고정층 반응기에 충전하였다. 이 상태에서 10

%

수소가 함유된 수소와 질소의 혼합가스를 50

ml

/min의 유속으로 흘러 주면서 250

°C

의 온도에서 혼합촉매를 환원 전처리 하였다. 그런다음 이산화탄소와 수소의 혼합가스(H

₂:CO₂=3:1의 부피비)를 30기압, 270

°C

의 조건에서, 1,200h⁻¹의 공간속도로 상기의 혼합촉매층에 통과시켜 주었으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시에 2]상기 실시예 1과 동일한 방법으로 혼합촉매를 제조하되, 단 NaHY형 제올라이트를 제조할 때 염화나트륨 0.5N 수용액을 사용하였다(Na 이온교환율=78

%

, pK_a

>

-5.6). 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 전처리 및 수소화 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시에 3]상기 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO/ZnO/Cr₂O₃ 촉매를 제조하였다.

NaY 제올라이트를 1N 염화나트륨 100

ml

수용액에 가하여 80

°C

에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 증류수로 세척한 후 이를 120

°C

에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 1N 염화나트륨 100

ml

수용액에 가하여 상기과 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500

°C

에서 12시간 소성하여 NaHY형 제올라이트(Na 이온교환율=88

%

, pK_a

>

-3.0)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 전처리 및 수소화 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시에 4]상기 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO/ZnO/Cr₂O₃ 촉매를 제조하였다.

NaY 제올라이트를 0.5N 질산구리 100

ml

수용액에 가하여 80

°C

에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 증류수로 세척한 후 이를 120

°C

에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 0.5N 질산구리 100

mL

수용액에 가하여 상기와 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500

°C

에서 12시간 소성하여 CuNaY형 제올라이트(Cu 이온교환율=72

%

, pK_a

>

-5.6)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 전처리 및 수소화 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시예 5]상기 실시예 1과 동일한 반응으로 CuO/ZnO/Cr₂O₃ 촉매를 제조하였다.

NaY 제올라이트를 0.5N 질산아연 100

mL

수용액에 가하여 80

°C

에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 증류수로 세척한 후 이를 120

°C

에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 0.5N 질산아연 100

mL

수용액에 가하여 상기와 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500

°C

에서 12시간 소성하여 ZnNaY형 제올라이트(Zn 이온교환율=70

%

, pK_a

>

-5.6)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 전처리 및 수소화 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시예 6]상기 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO/ZnO/Cr₂O₃ 촉매를 제조하였다.

NH₄Y 제올라이트를 0.5N 질산구리 100

mL

수용액에 가하여 80

°C

에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 증류수로 세척한 후 이를 120

°C

에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 0.5N 질산구리 100

mL

수용액에 가하여 상기와 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500

°C

에서 12시간 소성하여 CuHY형 제올라이트(Cu 이온교환율=80

%

, pK_a
 \geq
 -5.6)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 전처리 및 수소화 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시예 7]상기 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO/ZnO/Cr₂O₃ 촉매를 제조하였다.

NH₄Y 제올라이트를 0.5N 질산아연 100

mL
 수용액에 가하여 80
 °C
 에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 증류수로 세척한 후 이를 120
 °C
 에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 0.5N 질산아연 100

mL
 수용액에 가하여 상기과 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500
 °C
 에서 12시간 소성하여 ZnHY형 제올라이트(Zn 이온교환율=73
 %
 , pK_a
 \geq
 -5.6)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 전처리 및 수소화 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시예 8]상기 실시예 4와 동일한 방법으로 혼합촉매를 제조하고 반응시키되, 이산화탄소와 수소를 촉매층에 통과시켜 반응시킬 때의 반응온도를 250

°C
 로 하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시예 9]상기 실시예 4와 동일한 방법으로 혼합촉매를 제조하고 반응시키되, 이산화탄소와 수소를 촉매층에 통과시켜 반응시킬 때의 공간속도를 1,490h⁻¹로 하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시예 10]상기 실시예 4와 동일한 방법으로 혼합촉매를 제조하고 반응시키되, 이산화탄소와 수소를 촉매층에 통과시켜 반응시킬 때의 반응온도를 250

°C
 , 공간속도를 1,490h⁻¹로 하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[실시예 11]Cu(NO₃)₂
 ·
 3H₂O(12.8g)과 Zn(NO

3)₂
 ·
 6H₂O(11.1g) 및 Al(NO

3)₃
 ·
 9H₂O (2.47g)를 넣고 증류수로 부피가 100

mL
 가 되게 금속질산염 수용액을 만들었다. 탄산나트륨(10.6g)을 증류수에 녹여 100

mL

를 만들었다. 상기의 금속질산염 용액과 탄산나트륨 용액을 혼합하여 침전을 만든 후 침전물을 여과하고 증류수로 씻어주어 침전물을 얻었다. 얻은 침전물은 120

°C

에서 건조시키고, 공기중 350

°C

에서 5시간 소성시켜 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 얻었다.

NaY 제올라이트를 0.5N 질산구리 100

mL

수용액에 가하여 80

°C

에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 증류수로 세척한 후 이를 120

°C

에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 0.5N 질산구리 100

mL

수용액에 가하여 상기와 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500

°C

에서 12시간 소성하여 CuNaY형 제올라이트(Cu 이온교환율=72

%

, pK_a

≥

-5.6)를 얻었다.

상기에서 제조한 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매와 CuNaY형 제올라이트를 각각 펠레타이저에서 60

~

80 메쉬 크기로 성형한 뒤, 각각 0.5g씩 취하여 균일하게 혼합한 후 고정층 반응기에 충전하였다. 이 상태에서 10

%

수소가 함유된 수소와 질소의 혼합가스를 50

mL

/min의 유속으로 흘려 주면서 250

°C

의 온도에서 혼합촉매를 환원시켰다. 그런다음 이산화탄소와 수소의 혼합가스(H

₂:CO₂=3:1의 부피비)를 30기압, 270

°C

의 조건에서 공간속도 2,400h⁻¹의 유속으로 상기의 촉 매층에 통과시켜 주고 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나 타내었다.

[비교예 1]상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응시키되, 이온교환되지 않은 NaY 제올라이트를 사용하였다.

[비교예 2]상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응시키되, 이온교환되지 않은 HY 제올라이트를 사용하였다.

[비교예 3]상기 실시예 11과 동일한 방법으로 반응시키되, 이온교환되지 않은 NaY 제올라이트를 사용하였다.

[비교예 4]상기 실시예 11과 동일한 방법으로 반응시키되, 이온교환되지 않은 HY 제올라이트를 사용하였다.

[표1]

구 분	전환율* (mole%)			
	일산화탄소	메탄올	디메틸에테르	탄화수소
실시예 1	9.96	3.51	11.80	0
실시예 2	9.81	3.67	11.69	0
실시예 3	10.32	3.90	10.74	0
실시예 4	10.14	2.72	12.76	0
실시예 5	10.03	2.82	11.36	0
실시예 6	10.76	2.95	11.65	0
실시예 7	10.95	3.09	11.07	0
실시예 8	7.75	3.07	12.11	0
실시예 9	9.53	2.09	10.58	0
실시예 10	7.44	2.65	10.53	0
실시예 11	9.00	3.01	10.70	0
비교예 1	13.64	6.51	0.97	0
비교예 2	10.83	2.86	10.03	1.53
비교예 3	11.53	5.81	0.54	0
비교예 4	9.21	2.75	9.01	1.01

*전환율은 주입된 이산화탄소의 몇 몰%가 해당 생성물로 전환되었는가를 나타내며, 전환되지 않은 미반응 이산화탄소는 재사용(recycle)된다.

상기 표 1에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 제조방법에서는 디메틸에테르의 제조수율이 매우 높으면서도 반응 부산물인 탄화수소류가 전혀 생성되지 않았다. 반면에 pK

^a
>

+4.0인 약산점 만을 보유하는 NaY형 제올라이트(비교예 1, 비교예 3)를 사용한 경우, 탄화수소의 발생량은 없지만 디메틸에테르의 전환율이 낮아 디메틸에테르 및 메탄올에 대한 전체적인 수율이 낮다. 그리고 pK

_a가 -8.2까지의 강산점이 존재하는 HY형 제올라이트(비교예 2, 비교예 4)를 사용한 경우, 디메틸에테르의 전환율은 높지만 반응 부산물인 탄화수소가 발생함을 알 수 있다.

이때, 부산물로서 생성된 탄화수소는 낮은 분자량의 알칸류로서 생성물로서의 가치가 적을 뿐 아니라, 반응 후 생성물의 분리시 이산화탄소와의 분리가 어렵기 때문에 미반응물의 재순환시 축적되어 반응기체에 함께 유입되어 반응기체의 조성을 변화시키고 공정을 비효율적으로 만드는 등의 문제점이 있어 바람직하지 못하였다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에서는 CuO/ZnO계 촉매에 특정 강산점 세기(pK_a)를 가지는 Y형 제올라이트 촉매를 혼합시킨 혼합촉매를 사용하여 디메틸에테르를 제조하였을 때, 탄화수소의 부산물을 생성시키지 않으면서 높은 촉

매 활성을 통하여 디메틸에테르와 메탄올의 수율을 증가시킨다.

(57)청구의 범위

청구항1

촉매 존재하에서 이산화탄소를 수소화 반응시켜 디메틸에테르와 메탄올을 제조하는 방법에 있어서, 상기 촉매로는 CuO/ZnO계 촉매와 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

~

-3.0인 Y형 제올라이트 촉매로 구성된 혼합촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소로부터 디메틸에테르와 메탄올의 동시 제조방법.

청구항2

제1항에 있어서, 상기 CuO/ZnO계 촉매로는 CuO/ZnO/Cr₂O₃ 또는 Cu/ZnO/ Al₂O₃를 사용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소로부터 디메틸에테르와 메탄올의 동시 제조방법.

청구항3

제1항에 있어서, 상기 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

~

-3.0인 Y형 제올라이트 촉매는 HY형 제올라이트가 나트륨이온에 의해 30

~

90

%

이온교환된 NaHY형 제올라이트인 것임을 특징으로 하는 이산화탄소로부터 디메틸에테르와 메탄올의 동시 제조 방법.

청구항4

제1항에 있어서, 상기 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

~

-3.0인 Y형 제올라이트 촉매는 NaY형 제올라이트가 구리이온에 의해 50

~

90

%

이온교환된 CuNaY형 제올라이트인 것임을 특징으로 하는 이산화탄소로부터 디메틸에테르와 메탄올의 동시 제조 방법.

청구항5

제1항에 있어서, 상기 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

~

-3.0인 Y형 제올라이트 촉매는 NaY형 제올라이트가 아연이온에 의해 50

~

90

%

이온교환된 ZnNaY형 제올라이트인 것임을 특징으로 하는 이산화탄소로부터 디메틸에테르와 메탄올의 동시 제조 방법.

청구항6

제1항에 있어서, 상기 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

~

-3.0인 Y형 제올라이트 촉매는 HY형 제올라이트가 구리이온에 의해 50

~

90

%

이온교환된 CuHY형 제올라이트인 것임을 특징으로 하는 이산화탄소로부터 디메틸에테르와 메탄올의 동시 제조 방법.

청구항7

제1항에 있어서, 상기 강산점의 세기가 pK_a 값으로서 -6.0

~

-3.0인 Y형 제올라이트 촉매는 HY형 제올라이트가 아연이온에 의해 50

~

90

%

이온교환된 ZnHY형 제올라이트인 것임을 특징으로 하는 이산화탄소로부터 디메틸에테르와 메탄올의 동시 제조 방법.